

NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM Zr-MOF TRONG NƯỚC ĐỊNH HƯỚNG CHO ỨNG DỤNG HẤP PHỤ KHÍ

Phùng Thị Thu¹, Phạm Thị Liên¹, Ngô Thị Hồng Lê¹,
Nguyễn Thanh Hùng^{1,*}, Nguyễn Thanh Bình²

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

²*Viện Vật lý ứng dụng và Thiết bị khoa học, Viện HLKHCNVN, Cầu Giấy, Hà Nội*

*Email: nthuongims@gmail.com

Đến Tòa soạn: 31/08/2015; Chấp nhận đăng: 26/10/2015

TÓM TẮT

Vật liệu khung cơ kim Zr-MOF được tổng hợp từ phản ứng giữa muối zirconium clorua với axit benzene 1,4-dicarboxylate bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 120 °C trong 36 giờ. Vật liệu này được nghiên cứu chế tạo trong dung môi N, N-dimethylformamide (DMF). Sau đó, sản phẩm thu được được ngâm trong môi trường nước ở nhiệt độ thường và 100 °C để nghiên cứu độ bền của vật liệu theo thời gian. Cấu trúc tinh thể, hình thái học và diện tích bề mặt của vật liệu được xác định qua giản đồ nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét phân giải cao (FESEM) và thiết bị đo BET cho thấy vật liệu có cấu trúc hình lập phương. Độ bền nhiệt của vật liệu được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Các phép đo cho thấy UiO-66 có độ tinh thể cao, độ bền nhiệt đạt 809 K và không bị phá hủy khi ngâm trong nước.

Từ khóa: Zr-MOF, vật liệu khung cơ kim, độ bền của MOF, DMF, H₂BDC.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu khung cơ kim xuất hiện như một loại vật liệu mới trong gần hai thập kỉ qua và được hình thành do liên kết phối trí xây dựng từ các mối liên kết của phối tử hữu cơ (cầu nối ligand) và các nút vô cơ của các ion kim loại hoặc cụm (cluster) các ion kim loại. Sự hình thành này tạo nên sự đa dạng về cấu trúc, nhóm chức năng, kích thước và hình dạng của lỗ trống trong gia đình MOFs (MOF = Metal Organic Framework, khung cơ kim) như IRMOF (Isoreticular Metal Organic Framework, ZIF (Zeolite-Imidazolate Framework), HKUST (Hongkong University of Science and Technology). Khả năng sắp xếp và liên kết giữa ion kim loại và các cầu hữu cơ trong hệ thống MOF rất linh hoạt đủ để thay đổi tính chất của MOF được tạo ra. Đây là một yếu tố quan trọng cho phép MOF được thiết kế và chế tạo theo những tính chất và ứng dụng mong muốn. Vì vậy vật liệu này đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do tiềm năng ứng dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực như: hấp thụ và tách lọc khí, cảm biến, phát quang, dự trữ và phân phối thuốc...[1]. Dựa trên những nghiên cứu về ứng dụng của vật liệu này cho thấy, một vài loại MOF có độ bền nhiệt trong khoảng 250 ÷ 500 °C và độ bền hoá học tương đối thấp [2]. Ví

dụ, MOF-5 bị phân huỷ ở nhiệt độ trên 400 °C trong khi đó CuBTC bị phân huỷ ở 350 °C. Độ bền của khung MOF được điều khiển bởi liên kết giữa các kim loại vô cơ và độ mạnh của các liên kết hoá học quyết định bởi độ mạnh liên kết giữa kim loại và cầu hữu cơ. Vì vậy, mặc dù vật liệu khung cơ kim có nhiều ưu điểm nổi bật nhưng những nghiên cứu về chúng chưa thể đi đến ứng dụng thực tế.

Trong bài báo của Cavka và các cộng sự [3] đã đưa ra quy trình tổng hợp một loại MOF mới, trong đó sử dụng Zr như là một viên gạch xây dựng và cầu hữu cơ 1,4-benzen dicarboxylat (BDC) với tên là UiO-66 (UiO-66 = University of Oslo-66). Vật liệu này có độ bền nhiệt tương đối cao 540°C và bền trong một vài dung môi như nước, acetone, benzene, and DMF [4]. Trong báo cáo này UiO-66 đã được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt với nhiệt độ phản ứng là 120 °C trong 24 giờ và trong dung môi N, N'-dimethylformamide (DMF). Nhìn chung, có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp UiO-66 và nhiệt độ thường được chọn để tổng hợp là 120 °C [4 - 10]. Do đó, trong báo cáo này nhóm chúng tôi tập trung tổng hợp mẫu ở nhiệt độ này bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung môi DMF. Đồng thời tiến hành nghiên cứu độ bền của vật liệu trong môi trường nước ở nhiệt độ phòng (25 °C) và 100 °C theo thời gian.

Do các nghiên cứu gần đây cho thấy cấu trúc của chúng kém bền vững dưới tác động môi trường, đặc biệt là ảnh hưởng của hơi nước trong không khí. Ví dụ tinh thể hình lập phương của Zn-BDC bị vỡ hoàn toàn khi bảo quản trong không khí 1 tháng, tinh thể hình bát diện của Cu-BTC sẽ bị vỡ hầu hết khi ngâm trong nước sau 1 - 2 ngày. Các vật liệu khung MOF đã được nghiên cứu tổng hợp rất nhiều trên thế giới, kể cả vật liệu UiO-66, tuy nhiên các nghiên cứu về độ bền trong nước của chúng còn rất hạn chế. Trên cơ sở ion phối trí Zn(II) và Cu(II), nhóm nghiên cứu đã chế tạo các vật liệu MOF biến tính có tính chất phát quang và quang xúc tác, chất hấp phụ dung môi, hấp phụ khí, có hiệu ứng rất tốt, tuy nhiên khả năng ứng dụng thấp do kém bền nước, vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi đặc biệt quan tâm đến độ bền của vật liệu UiO-66 trong nước (Do hiện tượng proton hóa các Carboxylate làm phá vỡ liên kết phối trí trong cấu trúc MOF). Trong nghiên cứu này do đặc ở 100 °C để đánh giá được mức độ bền tối đa của UiO-66 trước khi có thể đưa vào ứng dụng trên cơ sở biến tính vật liệu nhằm tăng khả năng hấp phụ khí. Trong điều kiện phòng thí nghiệm chúng tôi xác định trước hết sử dụng nước khử ion để đánh giá riêng ảnh hưởng của nước đến cấu trúc vật liệu UiO-66.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Quy trình chế tạo mẫu

Toàn bộ hóa chất sử dụng trong bài báo gồm: axit terephthalic (H_2BDC) ($BDC = \text{benzene 1,4-dicarboxylate}$) (Merck), muối $ZrCl_4$ (Merck), N,N-dimethylformamide (DMF), nước khử ion, etanol, chloroform.

Mẫu được tổng hợp theo quy trình sau: hoà tan 0,38 gam H_2BDC trong 60 ml DMF, sau đó nhỏ từ từ vào 0,53 gam muối $ZrCl_4$ (đã được cân sẵn đựng trong bình thủy tinh) và đậy kín. Đồng thời tiến hành rung siêu âm. Sau khi hỗn hợp tan hết, toàn bộ dung dịch được chuyển vào bình teflon và thủy nhiệt trong 36 giờ ở 120 °C. Kết thúc phản ứng tiến hành li tâm thu lại bột có màu trắng và sau đó sấy khô. Ký hiệu mẫu là UiO-66.

Lấy mẫu UiO-66 (đã được sấy khô) với các lượng bằng nhau cho vào sáu ống nghiệm và tiến hành ngâm trong nước khử ion theo Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Danh sách các mẫu thí nghiệm.

	Tên mẫu	Thời gian	Nhiệt độ sấy	Thời gian sấy
Ngâm trong nước (25 °C)	UiO-66 M11	8 giờ	80 °C	36 giờ
	UiO-66 M12	24 giờ	80 °C	36 giờ
	UiO-66 M13	48 giờ	80 °C	36 giờ
Ngâm trong nước nóng (100 °C)	UiO-66 M1	4 giờ	80 °C	36 giờ
	UiO-66 M2	6 giờ	80 °C	36 giờ
	UiO-66 M3	8 giờ	80 °C	36 giờ

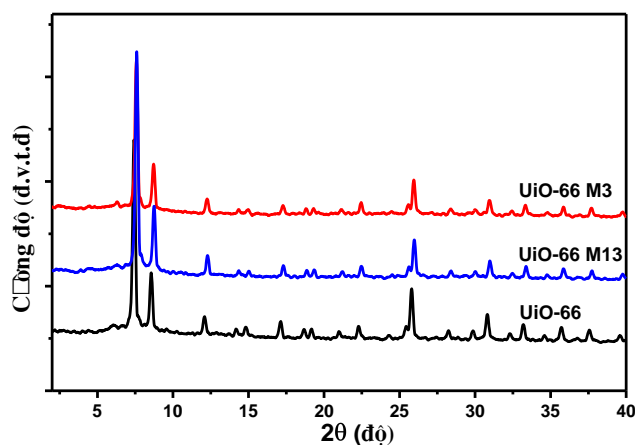
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Đặc điểm, tính chất của vật liệu được nghiên cứu thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) với góc $2\theta = 2-70^\circ$ sử dụng máy nhiễu xạ kế D5000 (với bức xạ Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (Viện Khoa học vật liệu). Hình thái học của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao SEM Hitachi – S4800 (Viện Khoa học vật liệu). Diện tích bề mặt riêng (BET) của vật liệu được thực hiện trên máy đo diện tích bề mặt riêng Autosorb, version 3.0, hãng Quantachrome, USA tại Viện Khoa học vật liệu. Độ bền nhiệt của vật liệu được kiểm tra thông qua phép đo phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) sử dụng máy đo Labsys Evo (Viện Khoa học vật liệu).

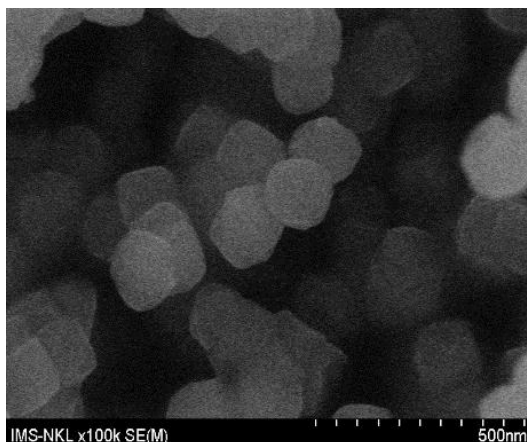
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tính chất, đặc điểm của vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được thể hiện thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 1). Từ Hình 1 cho thấy tất cả vị trí của các đỉnh nhiễu xạ của mẫu UiO-66 phù hợp với các tài liệu công bố trước đó [5, 11, 12] với góc $2\theta = 7,46; 8,53; 12,07; 17,10$ và $25,88^\circ$. Đỉnh nhiễu xạ của mẫu này có cường độ cao, sắc, nhọn; điển hình là đỉnh chính ở vị trí $7,46^\circ$ (đặc trưng cho vật liệu này), chỉ ra độ kết tinh cao.

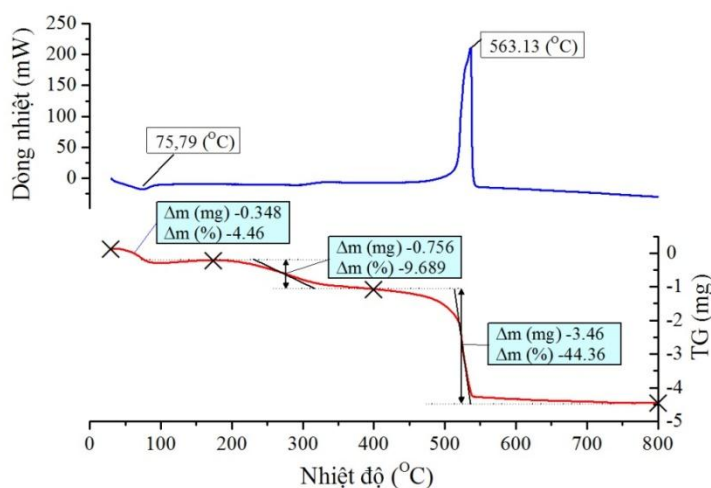


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu UiO-66 trước và sau khi ngâm trong nước.



Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu UiO-66.

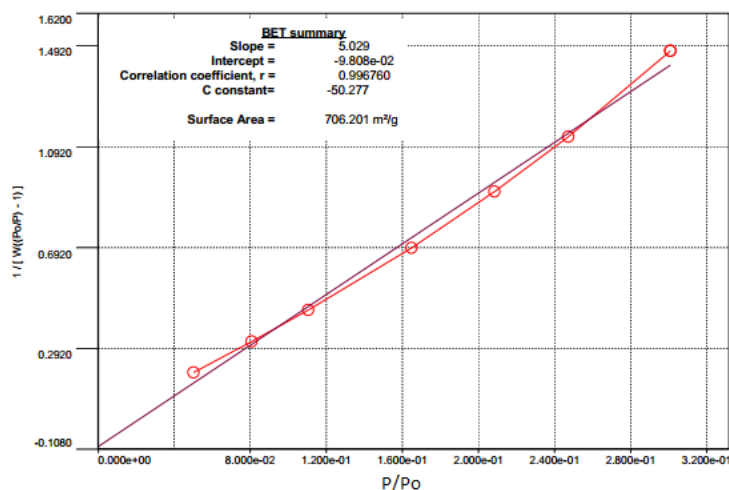
Để chứng minh rõ hơn về cấu trúc của hai vật liệu này chúng tôi tiến hành quan sát hình thái học của mẫu này thông qua ảnh FESEM. Hình 2 cho thấy, UiO-66 có dạng là các tinh thể lập phương khá đồng đều với kích thước khoảng 100 nm.



Hình 3. Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của UiO-66.

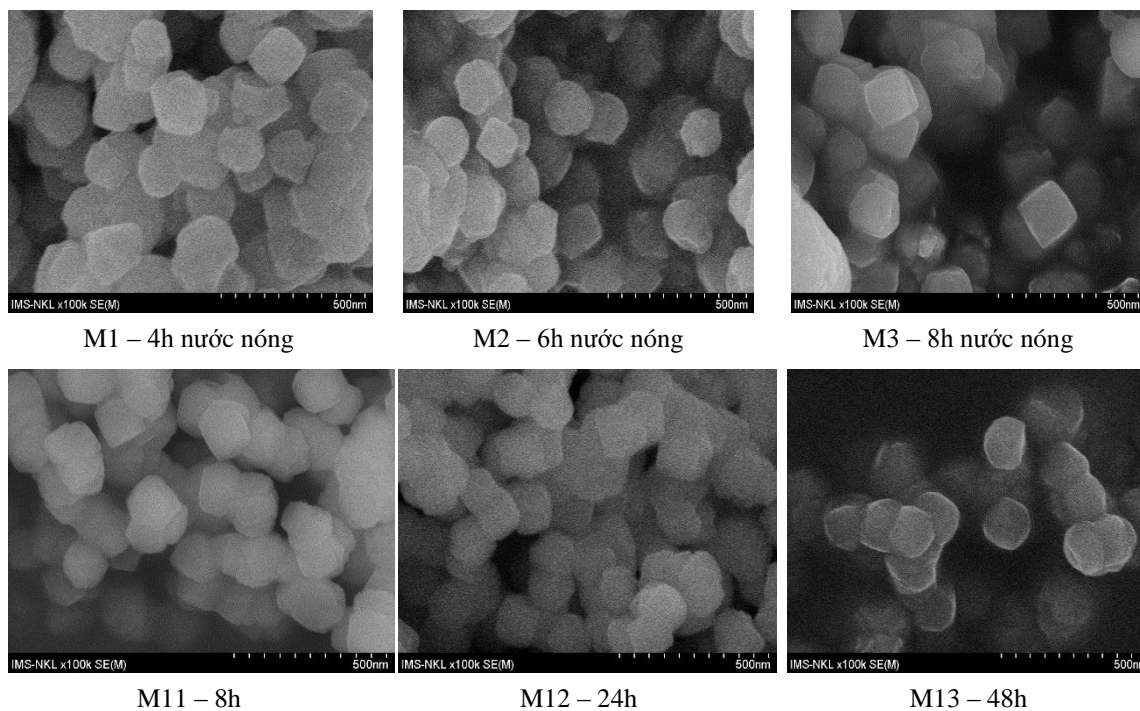
Độ bền nhiệt của vật liệu UiO-66 được nghiên cứu thông qua phép đo phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Từ Hình 3 ta thấy rõ ràng có ba giai đoạn tương ứng với ba khoảng nhiệt độ ở đó có sự giảm khối lượng của UiO-66. Giai đoạn thứ nhất ở nhiệt độ khoảng từ 343 – 383 K (70 – 110 °C), khối lượng bị giảm là 0,348 mg liên quan đến sự bay hơi của các phân tử nước và các phân tử dung môi (như C₂H₅OH) nằm trên bề mặt vật liệu. Sự mất khối lượng ở giai đoạn hai trong khoảng nhiệt độ từ 493 K đến 643 K (220 – 376 °C) là do quá trình giải phóng các phân tử DMF và do sự dehydrate hoá nhóm –OH liên kết trong mạng tinh thể [2, 5]. Cuối cùng khối lượng bị giảm đi trong dải nhiệt từ 756 K – 809 K chính là do sự phá hủy khung MOF thành ZrO₂ [2]. Kết quả này cao hơn báo cáo của Abid et al [5], độ bền nhiệt của UiO-66 trong báo cáo

của nhóm tác giả này chỉ đạt 753 K. Diện tích bề mặt riêng riêng của UiO-66 xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmet-Teller (BET) hấp phụ khí N_2 ở 77 K đạt $706 \text{ m}^2/\text{gam}$ ở nhiệt độ kích hoạt là 373 K (kết quả chỉ ra trên Hình 4). Kết quả này có thể giải thích là do nhiệt độ sôi của DMF khá cao (khoảng 150°C). Do vậy, với nhiệt độ kích hoạt trên không đủ cao để loại bỏ hết dung môi DMF bị hấp phụ trong khung.

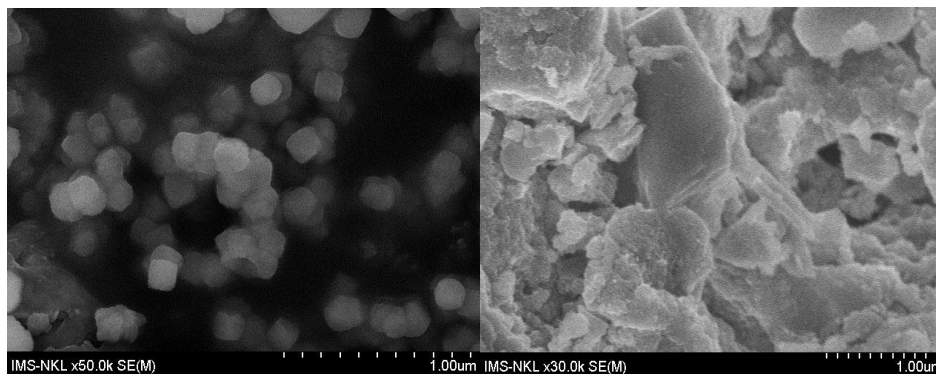


Hình 4. Giải đồ đo diện tích bề mặt riêng BET của UiO-66.

3.2. Nghiên cứu độ bền của vật liệu trong môi trường nước



Hình 5. Ảnh FESEM của các mẫu UiO-66 sau khi ngâm trong nước ở các thời gian khác nhau.



Hình 6. Ảnh FESEM của UiO-66 (trái) và CuBTC sau 2 tháng (phải).

Như đã trình bày ở trên, hầu hết các loại MOF dễ dàng bị sụp đổ cấu trúc khi ở trong các dung môi như nước. Tuy nhiên, UiO-66 được cho là bền trong một số dung môi. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu độ bền của vật liệu trong môi trường nước ở hai nhiệt độ khác nhau (25 và 100 °C) ở các khoảng thời gian khác nhau. Cụ thể, sau khi sấy khô UiO-66 chia thành 6 mẫu với lượng bằng nhau. Trong đó 3 mẫu được ngâm trong nước ở nhiệt độ thường, 3 mẫu còn lại được cho vào nước và đun sôi (các mẫu được liệt kê trong Bảng 1). Sau khi kết thúc thời gian ngâm tất cả các mẫu được sấy khô ở 80 °C trong thời gian 36 giờ. Sự sụp đổ cấu trúc khung thường được quan sát một cách dễ dàng qua hình thái học. Vì vậy tất cả các mẫu sau khi ngâm được tiến hành đo FESEM. Kết quả đo FESEM của chúng được chỉ ra trên Hình 5. Quan sát trên Hình 5 ta thấy, tất cả các mẫu vẫn quan sát được các tinh thể lập phương rõ ràng, đồng thời so sánh với ảnh FESEM của mẫu UiO-66 trước khi ngâm (Hình 2), có thể khẳng định cấu trúc khung không bị sụp đổ khi ngâm trong nước.

Để khẳng định rõ hơn cho kết luận này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu gián đồ tia X của hai mẫu UiO-66 M13 (ngâm trong nước thường trong 48 giờ) và UiO-66 M3 (ngâm trong nước nóng trong 8 giờ) (Hình 1). Quan sát từ Hình 1 ta thấy, vị trí các đỉnh nhiễu xạ của hai mẫu này trùng với mẫu UiO-66 trước khi ngâm. Các đỉnh nhiễu xạ quan sát được đều rõ nét, đặc biệt là đỉnh chính ở $7,46^\circ$ vẫn có cường độ cao, cho thấy độ tinh thể của hai vật liệu này rất tốt. Điều này rất phù hợp với kết quả đo FESEM. Từ kết quả này ta có thể khẳng định lại, UiO-66 là một vật liệu có độ bền tốt trong môi trường nước. Do vậy vật liệu này không đòi hỏi quá trình bảo quản khắt khe như đối với vật liệu MOF khác ví dụ như CuBTC (đây là một trong các loại MOF được nghiên cứu nhiều nhất). Hình 6 là hình thái học của mẫu UiO-66 và CuBTC sau hai tháng, bảo quản ở điều kiện thường. Rõ ràng, cấu trúc của UiO-66 không hề bị phân huỷ sau hai tháng. Trong khi đó, như ta đã biết CuBTC có cấu trúc dạng bát diện [13] nhưng sau hai tháng (cùng điều kiện bảo quản như UiO-66) thì cấu trúc của vật liệu này bị sụp đổ hoàn toàn và ta không còn quan sát được cấu trúc tinh thể của nó. Vì vậy thông thường chúng tôi thường bảo quản CuBTC trong môi trường chân không. Như vậy, UiO-66 có thể ứng cử viên sáng giá cho các nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác [13, 14], hấp phụ và dự trữ khí, đặc biệt là trong điều kiện môi trường có độ ẩm cao như ở Việt Nam.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này cho thấy việc tổng hợp UiO-66 ở nhiệt độ 120 °C trong môi trường DMF cho cấu trúc tinh thể tốt, đồng đều về kích thước và cho độ bền nhiệt cao 809 K (536 °C). Ngoài

độ bền nhiệt cao, nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng vật liệu này bền trong môi trường nước. Như vậy nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu MOF UiO-66.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Viện Khoa học vật liệu đã tài trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này thông qua đề tài cấp cơ sở năm 2015 và xin cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về vật liệu và linh kiện điện tử đã giúp đỡ chúng tôi trong quá trình thực hiện các thí nghiệm và đo đạc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ryan J. Kuppler, Daren J. Timmons, Qian-Rong Fang, Jian-Rong Li, Trevor A. Makal, Mark D. Young, Daqiang Yuan, Dan Zhao, Wenjuan Zhuang, Hong-Cai Zhou - Potential application of metal organic frameworks, *Coordin. Chem. Rev.* **253** (2009) 3042–3066.
2. Ika Diah Rahmawati, Ratna Ediaty, and Didik Prasetyoko – Synthesis of UiO-66 using solvothermal method at high temperature, *IPTEK, The J. Technol. Sci.* **22** (4) (2011) 42–46.
3. Jasmina Hafizovic Cavka, Søren Jakobsen, Unni Olsbye, Nathalie Guillou, Carlo Lamberti, Silvia Bordiga, and Karl Petter Lillerud - A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 13850–13851
4. Eddaoudi M, Moler D. B, Li H, Chen B, Reineke T. M, O'keeffe M and Yaghi O. M – Modular chemistry: secondary building units as a basic for the design of high porous and robust metal-organic carboxylate frameworks, *Accounts Chem. Res.* **34** (2001) 319–330.
5. Abid H. R, Pham G. H, Ang H. M, Tade M.O and Wang S - Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks , *J. Colloid Interf. Sci.* **366** (2012) 120–124.
6. Ebrahim A. M, Levasseur B and Bandoz T. J - Interactions of NO₂ with Zr-Based MOF: Effects of the size of organic linkers on NO₂ adsorption at ambient conditions, *Langmuir* **29** (2013) 168–174.
7. Nik O. G, Chen X. Y and Kaliaguine S - Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *J. Membrane Sci.* **413–414** (2012) 48– 61.
8. Kim J, Kim S. N, Jang H. G, Seo G and Ahn W. S – CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.* **453** (2013) 175– 180.
9. Schoenecker P. M, Carson C. G, Jasuja H, Flemming C. J. J and Walton K. S - Effect of water adsorption on retention of structure and surface area of Metal–Organic Frameworks, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (18) (2012) 6513–6519
10. Li J, Cheng S, Zhao Q, Long P and Dong J - Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5, *Int. J. Hydrogen Energ.* **132** (2010) 18030–18033.
11. Hussein Rasool Abida, Huyong Tian, Ha-Ming Ang, Moses O. Tadea, Craig Buckley, Shaobin Wang – Nanosize Zr- metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chem. Eng. J.* **187** (2012) 415– 420.
12. Patrick S.Bárcia, Daniela Guimarães , Patrícia A.P. Mendes, José A.C. Silva, Vincent Guillerme, Hubert Chevreau, Christian Serre, Alírio E. Rodrigues - Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66, *Micropor. Mesopor. Mat.* **139** (2011) 67–73.

13. Phùng Thị Thu, Ngô Thị Hồng Lê, Đinh Mạnh Tiến, Hoàng Thị Khuyên, Lâm Thị Kiều Giang, Trần Ngọc Linh, Trịnh Thị Mai Linh, Nguyễn Thanh Bình - Nghiên cứu chế tạo và tính chất của vật liệu quang xúc tác mới trên cơ sở của vật liệu khung cơ kim Cu-BTC, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **52** (2014) 607-615.
14. Nguyen Thanh Binh, Phung Thi Thu, Ngo Thi Hong Le, Dinh Manh Tien, Hoang Thi Khuyen, Lam Thi Kieu Giang, Nguyen Thanh Huong and Tran Dai Lam-Study on preparation and properties of a novel photo-catalytic material based on copper centred metal-organic frameworks (Cu-MOF) and titanium dioxide, Int. J. Nanotechnol. **12** (5/6/7) (2015) 447-455.

ABSTRACT

RESEARCH ON STABILITY AND CHARACTERIZATIONS OF Zr-METAL ORGANIC FRAMEWORK IN WATER FOR GAS ABSORPTION APPLICATION

Phung Thi Thu¹, Pham Thi Lien¹, Ngo Thi Hong Le¹, Nguyen Thanh Huong^{1,*}
Nguyen Thanh Binh²

¹*Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

²*Institute of Applied Physics and Scientific Instrument, 18 Hoang Q. Viet, Hanoi*

*Email: *nthuongims@gmail.com*

Zr – metal organic framework materials (Zr-MOF) were synthesized from the reaction of zirconium chloride and benzene 1,4-dicarboxylic acid by hydrothermal method at 120 °C in 36 hours. The synthesis of the materials was conducted in N,N-dimethylformamide (DMF) solvent. The obtained sample was then soaked in water at room temperature (25 °C) and at 100 °C to research on their stability with maintenance time. The crystalline structures and the morphologies of materials were defined by X-ray diffraction patterns and scanning electron microscope (SEM). The specific surface area BET and thermal stability of Zr-MOFs were measured by Brunauer–Emmett–Teller (BET) techniques and thermogravimetric analysis method (TGA), respectively. The measurements showed that UiO-66 had good crystallinity structure, and high thermal stability reaching to over 809 K and undestroyed in water.

Keywords: Zr-MOF, metal organic framework materials, stability of MOF, DMF, H₂BDC.